



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 04 662 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 04 862.5
㉔ Anmeldetag: 13. 2. 95
㉕ Offenlegungstag: 14. 8. 96

㉖ Int. Cl.®:
G 02 B 21/00
G 02 B 21/06
H 01 L 33/00
H 05 B 33/14
H 01 J 37/28
C 09 K 11/08
C 09 K 11/06
// C09K 11/56, 11/64,
11/59, 11/66, 11/74,
11/63, 11/88, 11/78,
11/88

DE 195 04 662 A 1

㉗ Anmelder:
Heckl, Wolfgang M., Prof. Dr., 80939 München, DE

㉘ Vertreter:
Dr. A. v. Fünser, Dipl.-Ing. D. Ebbinghaus, Dr. Ing. D.
Finck, Dipl.-Ing. C. Hano, Patentanwälte, 81541
München

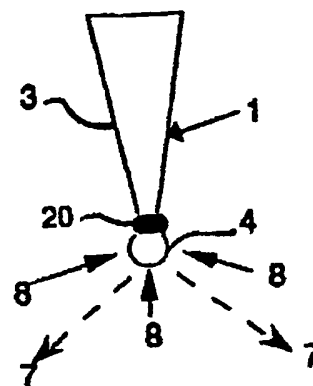
㉙ Erfinder:
gleich Anmelder

㉚ Entgegenhaltungen:
US 52 84 698
US 51 05 305
EP 06 22 439 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Sonde für ein optisches Nahfeldmikroskop

㉜ Sonde für ein optisches Nahfeldmikroskop, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich an dem sich verjüngenden Ende einer Halterspitze (3) aus einem Metall, Halbleiter oder lichtleitendem Kunststoff ein leuchtfähiger Körper (4) befindet, der durch elektromagnetische Strahlung oder elektrische Felder zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung veranlaßt werden kann.



DE 195 04 662 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06.98 602 033/292

8/31

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf den Bereich der Rastersondenmikroskopie. Die Erfindung betrifft eine Sonde für ein optisches Nahfeldmikroskop, die in jedem Gerät Anwendung finden kann, in dem es darauf ankommt, Licht von einer sehr begrenzten Stelle, insbesondere auch kleiner als die verwendete Lichtwellenlänge, austreten zu lassen.

Eine ideale Nahfeldlichtquelle, wie sie auch in dem ersten kommerziell vertriebenen optischen Nahfeldmikroskop der Fa. Topometrox Darmstadt, Modell Aurora, vertrieben wird, hat eine möglichst hohe Intensität und einen möglichst kleinen Durchmesser (Apertur). Damit stellt sich die Frage, welche Lichtintensität bzw. welche Wärmebelastung ein Material aushalten kann. Bei den bekannten technischen Lösungen wird in eine Glasfaser Licht mit einer Leistung in der Größenordnung von ungefähr 1 mW oben eingekoppelt und strahlt dann unten aus der mit einer kleinen Öffnung versehenen Spitze aus. Aufgrund der Lichtpropagation in der Faser und beim Auskoppeln entsteht eine erhebliche Dämpfung, die insbesondere von der Größe der Blende (Apertur) abhängt. Diese Blende wird herkömmlich durch Aufdampfen einer Metallschicht auf eine ungefähr 100 nm spitze, ausgezogene Glasfaser unter Freilassen einer kleinen Öffnung hergestellt. Die an der Blende ausgekoppelte Leistung beträgt bei einem normalen Dämpfungswert von ungefähr 10^6 nur ungefähr 1 nW. Die Leistung wird durch die Aufwärmung und thermische Zerstörung des Blendenmaterials, wobei meist Aluminium als Aufdampfschicht verwendet wird, bestimmt.

Bekannt ist aus US-5 105 305 ein optisches Nahfeldmikroskop, das als Sonde eine Pipette oder optische Faser aufweist, an deren Spitze sich ein fluoreszierendes Material, z. B. aus Cadmiumsulfid, Cer-, Terbium-, Europiumsalzen, einer elektrolumineszierenden Lichtquelle oder Latex, der mit einem Fluoreszenzfarbstoff imprägniert ist, befindet.

Kuck, N., Lieberman, K., Lewis A. & Vecht A. beschreiben in Appl. Phys. Lett. 61, 139–141 (1992), eine Lichtquellenapparatur auf der Basis einer Pipette, in die ZnS:MnCu gefüllt ist.

Nachteilig ist die geringe Lichtausbeute der bekannten Sonden aufgrund des "throughput" der Lichtmenge, die am oberen Ende in die Sonden eingekoppelt und in einer sich verjüngenden Glaskapillare zur unteren Austrittsöffnung geleitet werden muß. Ein weiterer Nachteil ist die komplizierte Herstellung der Glaskapillaren (Pipettenpuller). Bei diesen Sonden ist die geringe Lebensdauer des Fluoreszenzfarbstoffs, die geringe Lichtausbeute und die technisch nicht gut beherrschte Züchtung von räumlich eng begrenzten Farbstoffkristallen in Kapillaren nachteilig.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, effiziente, d. h. robuste und mit langer Lebensdauer versehene, Sonden bereitzustellen.

Die Aufgabe wurde wie aus dem Anspruch 1 ersichtlich gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist eine Sonde für ein optisches Nahfeldmikroskop, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich an dem sich verjüngenden Ende einer Halterspitze aus einem Metall, Halbleiter oder lichtleitendem Kunststoff ein leuchtfähiger Körper befindet, der durch elektromagnetische Strahlung oder elektrische Felder zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung veranlaßt werden kann.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Sonde besteht darin, daß deren Herstellung einfach ist und eine große Anzahl von Sonden gleichzeitig in einem parallelisierbaren Verfahren hergestellt werden kann. Die Herstellung ist billig und mit einem geringen Zeitaufwand verbunden. Diese Möglichkeit besteht bei dem bekannten Verfahren mit seinem langwierigen Einzelziehverfahren von Fasern und der anschließenden Rotationsbedampfung im Hochvakuum nicht.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Sonde sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 10.

Die erfindungsgemäße Sonde wird in der Weise hergestellt, daß ein Festkörper, der zur Emission von Strahlung geeignet ist, so geformt wird oder so auf eine Spitze aus einem anderen Material aufgebracht wird, daß er eine ultrakleine Lichtspitze darstellt. In gleicher Weise kann die Sonde auch umgekehrt, d. h. im Lichtsammelmodus, ganz allgemein elektromagnetische Strahlung, die z. B. auch Plasmonen einschließt, benutzt werden.

Anhand von Zeichnungen werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine Anwendung einer leuchtenden subwellenlängen großen Punktlichtquelle als nahfeldoptische Sonde 1 im Rastersondenmikroskop in Durchlichtbetrieb.

Fig. 2 eine nahfeldoptische Sonde 1 bestehend aus einer Halterspitze 3, an deren sich verjüngendem Ende sich ein photolumineszierender Körper 4 befindet.

Fig. 3, Fig. 4 und Fig. 5 verschiedene Ausführungsformen einer nahfeldoptischen Sonde 1 bestehend aus einer Halterspitze 3, an deren sich verjüngendem Ende sich ein elektrolumineszierender Körper 4 befindet.

Fig. 6 eine Anwendung einer erfindungsgemäßen Sonde als Cantileverfeder zur Kraftdetektion im Rastersondenmikroskop.

Fig. 7 den Aufbau für ein selbstterminierendes Ätzverfahren, mit dessen Hilfe poröses Silicium hergestellt und die Geometrie des leuchtfähigen Körpers erzeugt werden kann.

Das in Fig. 1 für den Durchlichtbetrieb dargestellte optische System enthält eine Lichtquelle 12, eine Sonde 1 und einen Piezoscanner 2 zur dreidimensionalen Bewegung der Sonde relativ zu einer Probe 5. Die Sonde 1 besteht aus einer Halterspitze 3 aus Metall, z. B. Wolfram oder Gold, oder einem Halbleiter, z. B. Silicium, und einem leuchtfähigen Körper 4, der durch die aus der Lichtquelle 12 stammende Anregungsstrahlung 8 zur Emission von Strahlung 7 angeregt wird. Wie in Fig. 1 dargestellt wird die Anregungsstrahlung 8 aus der Lichtquelle 12 über einen Erregerfilter 9, einen dichroitischen Farbteilerspiegel 10 und ein Objektiv 6 auf den leuchtfähigen Körper 4 gerichtet. Die daraufhin vom leuchtfähigen Körper 4 emittierte Fluoreszenzstrahlung 7 kann dann mit der zu untersuchenden Probe 5 wechselwirken und damit Informationen über diese auf einer sehr kleinen räumlichen Skala gewinnen. Nach der Wechselwirkung mit der Probe wird die Strahlung 7 in einem Objektiv 6 gesammelt und anschließend über einen dichroitischen Farbteilerspiegel 10 und einen selektiven Sperrfilter 11 auf einen Detektor 13, z. B. einen Photomultiplier, ein Okular oder ein Auge, gerichtet. Insbesondere ist das Prinzip des Rasterns der Sonde, mit Hilfe eines Piezoscanners, über die Probe mit anschließender Aufnahme des Lichtes, das mit der Probe wechselgewirkt hat, auch z. B. über eine Sammellinse in Auflicht oder in Wellenleitergeometrie durchführbar. Die Halterspitze kann auch aus lichtleitendem Kunststoff bestehen, der in Gestalt eines Stabes geformt ist. In

diesem Fall wird das Licht von oben an den leuchtfähigen Körper herangeführt. Als Material für eine derartige Halter Spitze kommt z. B. eine Kunststofflichtleitfaser aus Polymethylmethacrylat mit einem Mantel aus einem fluorhaltigen Polymer in Frage.

In dem optischen System von Fig. 1 kann eine Sonde 1, wie in Fig. 2 dargestellt, verwendet werden, die aus einer Halter Spitze 3 besteht, an dessen Ende ein leuchtfähiger Körper 4, der photolumineszierend ist, mit Hilfe eines gegebenenfalls elektrisch leitfähigen Klebers 20 aufgebracht ist. Der leuchtfähige Körper 4 kann auch mittels elektrostatischer, van der Waals oder anderer Kräfte an der Halter Spitze 3 befestigt werden. Mittels elektromagnetischer Strahlung 8 einer anderen Wellenlänge kann der leuchtfähige Körper 4 zur Emission von Strahlung 7 angeregt werden.

Der leuchtfähige Körper 4 in Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 und Fig. 6 kann innerhalb eines räumlich sehr eng begrenzten Bereiches, insbesondere auch kleiner als die verwendete Wellenlänge und somit dem Konzept der Nahfeldmikroskopie Rechnung tragend, elektromagnetische Strahlung aussenden, wenn ein elektrisches Feld 30 angelegt wird (Elektrolumineszenz), wobei eine leitfähige oder mit einer leitfähigen Schicht überzogene Probe 31 als zweite Elektrode benutzt wird, wie in Fig. 3 gezeigt, oder die Kontaktierung mit Hilfe einer aufgedampften (10–1000 nm dicken) Isolationsschicht 40, z. B. aus SiO_2 , und einer optisch transparenten (10–1000 nm dicken), leitfähigen Schicht 41, z. B. aus Gold oder Indiumzinnoxid, als zweite Elektrode, wie in Fig. 4 gezeigt, oder mit Hilfe zweier seitlich angebrachter Kontaktelektroden 42 und 43, wie in Fig. 5 gezeigt, erfolgt.

Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Sonde bestehend aus einem leuchtfähigen Körper 4, z. B. aus Silicium, und einem Cantilever, d. h. einem Biegebalken mit geringer Steifigkeit im Bereich 1 N/m, einer Länge von ungefähr 100 μ , einer Breite von ungefähr 10 μ und einer Dicke von 5 μ , der in an sich bekannter Weise mittels mikrolithographischer Techniken hergestellt wird. Der Cantilever 50 kann z. B. aus dotiertem oder undotiertem Silicium oder Siliciumnitrid bestehen. Bevorzugt wird der leuchtfähige Körper 4 naßchemisch oder mittels Plasma- oder Ionenätzen hergestellt. Gemäß dieser Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Sonde zugleich als kraftmikroskopische Abtastnadel in einem Rasterkraftmikroskop und als nahfeldoptische Sonde, gleichzeitig oder nacheinander bei der Messung von Proben, eingesetzt werden. Allgemein kann die Abstandskontrolle zwischen leuchtfähigem Körper und Probe sowohl über die Regulierung der Lichtmenge am Detektor, siehe Fig. 1, als auch über die Messung der Dämpfung der mit Hilfe eines Piezoschwingers angeregten Schwingung der gesamten Sonde bei zu enger Annäherung an die Probe geschehen. Alternativ kann die Abstandskontrolle über die Regulierung des elektrischen Stroms, insbesondere des Tunnelstroms, zwischen leuchtfähigem Körper und leitfähiger Probe geschehen (bezüglich der Stromregulierung vgl. insbesondere die Ausführungsform gemäß Fig. 3). Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 6 kann die Abstandskontrolle wie in einem Kraftmikroskop üblich geschehen, d. h. durch Messung der Verbiegung des Balkens bei Annäherung an die Probe, durch Messung der Größe des Tunnelstroms im Falle der Verwendung einer leitfähigen Probe, oder durch die Lichtmenge am Detektor. Die in Fig. 6 gezeigte Ausführungsform bietet die Möglichkeit, mit ein und derselben Sonde verschiedene Betriebsarten eines Rastersondenmikroskops, d. h. nahfeldopti-

sches Mikroskop mit optischer Abtastung der Probe, Kraftmikroskop mit Abtastung der Cantileververbiegung und Tunnelmikroskop mit Abtastung des Stroms zwischen leuchtfähigem Körper und Probe, zu erfüllen.

Fig. 7 zeigt ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Sonde durch direktes Ätzen einer Halter Spitze 3 aus Silicium unter Lichteinstrahlung 62. Als Ausgangsmaterial dient bei diesem Verfahren ein Siliciumstäbchen oder eine Cantileverspitze und nicht eine herkömmlich erhältliche Si-Waferscheibe. Dieses Siliciumstäbchen wird dann direkt kontaktiert, in ein Ätzbad 60 gehalten und dann vom Strom durchflossen. Dabei wird es geätzt. Dieser Ätzzvorgang ist selbstterminierend, sobald soviel Material abgeätzt ist, daß das Siliciumstäbchen aus der Ätzlösung herausragt. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Herstellung von bis zu einatomar scharfen Spitzen aus Wolfram oder Gold. Das Detergens 61 dient dazu, die Oberflächenspannung soweit zu verringern, daß die Kapillarkräfte nicht zuviel benetzen und die Spitze nur an der vordersten Stelle wirklich geätzt ist, und damit zu porösem Silicium wird.

Als Material für den leuchtfähigen Körper können verwendet werden:

— Fluoresziernde Festkörperkristalle, wie z. B. Rubin, und die Mischung aus seltenen Erden, die für Festkörperlaser oder Fernsehbildschirme benutzt werden, wie z. B. elektrolumineszentes Zink-Cadmiumsulfid und Bariumphosphat-Europium.

Generell

1. Sulfid-Typ Phosphore: Zinksulfid und Cadmiumsulfid jeweils zusammen mit Aktivatoren, z. B. Kupfer-, Silber- oder Galliumsalzen, und Flußmitteln, z. B. Alkalihalogeniden.

2. Oxid-Typ Phosphore: Aluminiumoxid mit Chrom als Aktivator, Zinksilikat, Zink-Berylliumsilikat, Cadmiumborat, Cadmiumphosphat, Calciumtungstat (CaWO_4), Zinkorthosilikat (Zn_2SiO_4) mit Magnesium als Aktivator, Europium-Yttriumoxid ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$) und Gadoliniumoxid.

— Alle Halbleiter, insbesondere Silicium, Germanium, GaAs, SiC, Al_2O_3 oder ein Halbleiter aus der quaternären Gruppe oder der Gruppe der III-V-Halbleiter, die durch Ätzen (siehe W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski, Physik in unserer Zeit, 1993, 63) oder ein anderes geeignetes chemisches oder physikalisches Verfahren so porös gemacht werden können, daß in ihnen der Effekt des "quantum confinement" (Quantisierung der Energieniveaus der Elektronen) auftritt und eine direkte Bandlücke entsteht, so daß Emission von Licht erfolgt, dessen Wellenlänge die Bereiche der Röntgen-, UV-Strahlung und des sichtbaren bis infraroten Lichts umfaßt. Der Effekt des "quantum confinement" tritt auf, wenn Strukturen in Ausdehnung und Größe so klein ("quantum size") werden, daß die auftretenden, neuen Effekte nicht mehr durch die klassische Physik, sondern durch die Quantenmechanik beschrieben werden.

— Alle Festkörper, die ohne Behandlung bei Anregung Licht emittieren, insbesondere solche, die in Anwendungen eingesetzt werden, in denen Fluoreszenz oder Phosphoreszenz entsteht, eingeschlossen radioaktive Materialien, wie z. B. bei Uhren Cer- und Uransalze. Einzige Voraussetzung ist, einen solchen kleinen leuchtfähigen Körper durch Kleben oder Bonden an einer Halter Spitze für ein Rasternahfeldmikroskop zu befestigen. In Frage kommen auch Calciumwolframat, Zinksili-

cat, (beide Feststoffe werden in Leuchtstoffröhren benutzt), Cadmiumselenid (CdSe) und Bariumsulfat (BaSO₄).

— Organische Farbstoffe und photoaktive Substanzen, auch optische Aufheller mit hoher Lebensdauer und guter Beständigkeit bei einer hohen Zahl von Anregungszyklen. Insbesondere können aus den in Halbleiterlasern eingesetzten Farbstoffe, z. B. Tetracen, Fluorescein, Rhodamin oder Texax-Red, winzige Kristalle oder amorphe Körnchen als Lichtemitter geformt werden und als leuchtfähige Körper in der erfindungsgemäßen Sonde verwendet werden.

Der leuchtfähige Körper kann mit einem gegebenenfalls leitfähigen Kleber, z. B. einem Epoxykleber, oder z. B. allein mittels ionischer Kräfte, H-Brückenbildung, van der Waals-Bindung oder kovalenter chemischer Bindung auf der Spitze befestigt werden. Die Größe des leuchtfähigen Körpers kann beliebig, bis zu Nanometer-Größe, klein gewählt werden.

ein Leuchtstoff verwendet wird, der aus der Gruppe der Cer- und Uransalze, Calciumwolframat, Zinksilicat, Cadmiumselenid und Bariumsulfat ausgewählt ist.

10. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4) ein organischer Farbstoff verwendet wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe Tetracen, Fluorescein, Rhodamin und Texax-Red.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Sonde für ein optisches Nahfeldmikroskop, dadurch gekennzeichnet, daß sich an dem sich verjüngenden Ende einer Halterspitze (3) aus einem Metall, Halbleiter oder lichtleitendem Kunststoff ein leuchtfähiger Körper (4) befindet, der durch elektromagnetische Strahlung oder elektrische Felder zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung veranlaßt werden kann.
2. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4) ein Halbleiter mit entsprechender Bandlücke verwendet wird, der nach chemischer Behandlung oder Erzeugung von "quantum size"-Strukturen zum Leuchten angeregt werden kann.
3. Sonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4) ein poröser Halbleiter verwendet wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe Silicium, Germanium, GaAs, SiC und Al₂O₃, oder aus der quarternären Gruppe oder aus der Gruppe der III-V-Halbleiter.
4. Sonde nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der leuchtfähige Körper (4) aus porösem Silicium besteht.
5. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4) ein Leuchtstoff verwendet wird, der aus der Gruppe der Sulfid-Typ Phosphore ausgewählt ist.
6. Sonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der leuchtfähige Körper (4) aus Zink- oder Cadmiumsulfid besteht, das jeweils einen Aktivator, ausgewählt aus der Gruppe der Kupfer-, Silber- und Galliumsalze, und ein Flußmittel enthält.
7. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4) ein Leuchtstoff verwendet wird, der aus der Gruppe der Oxid-Typ Phosphore ausgewählt ist.
8. Sonde nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4) ein Leuchtstoff verwendet wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe Aluminiumoxid mit Chrom als Aktivator, Zinkorthosilicat (Zn₂SiO₄) mit Magnesium als Aktivator, Zink-Berylliumsilicat, Cadmiumborat, Calciumtungstat (CaWO₄), Europium-Yttriumoxid (Y₂O₃-Eu₂O₃) und Gadoliniumoxid.
9. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den leuchtfähigen Körper (4)

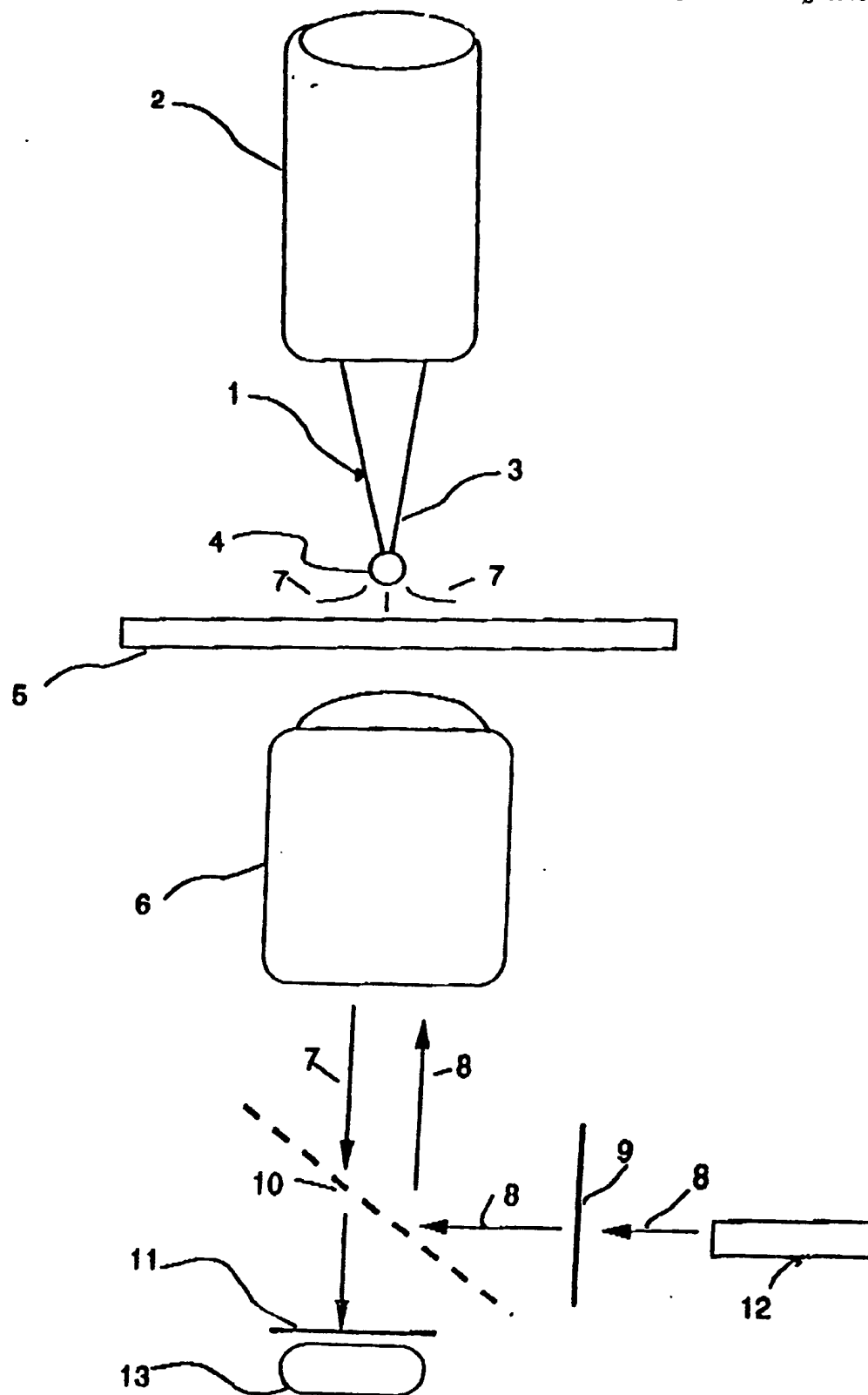


Fig. 1

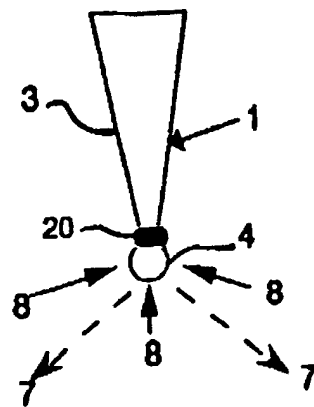


Fig. 2

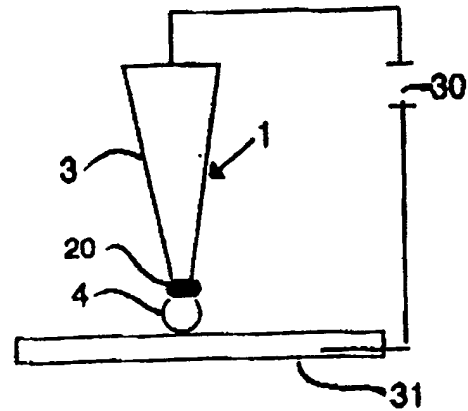


Fig. 3

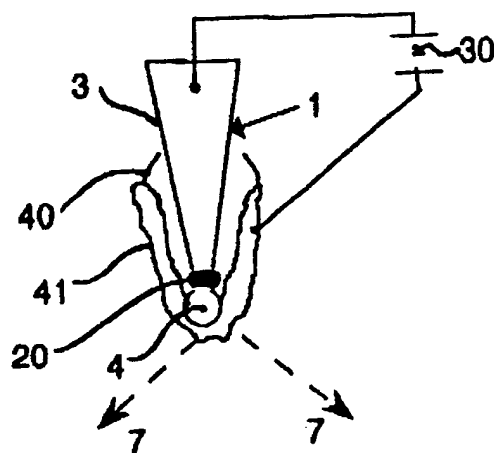


Fig. 4

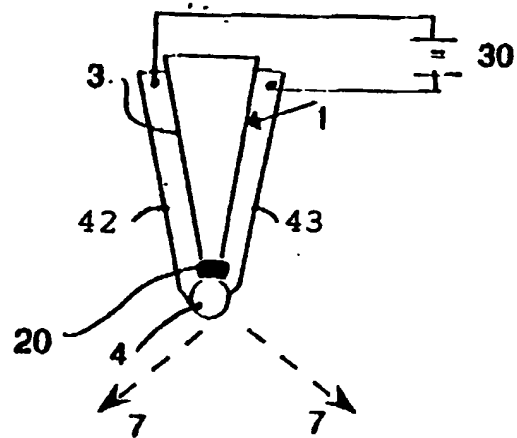


Fig. 5

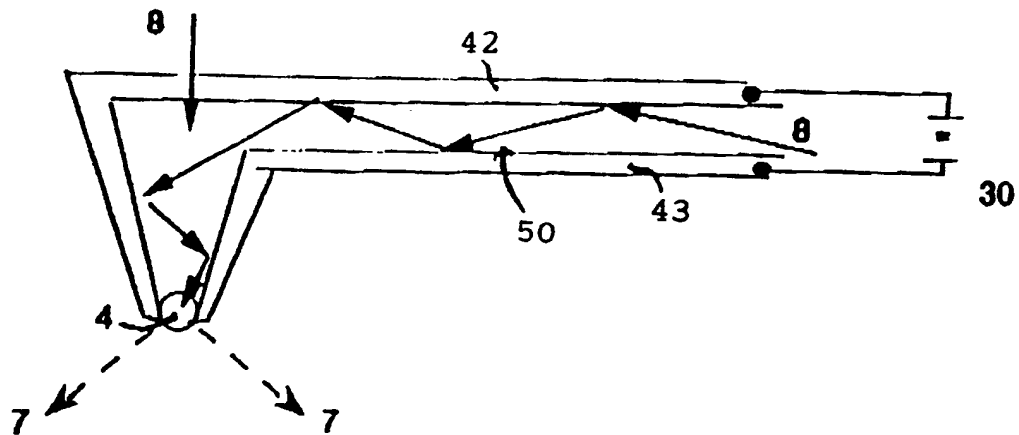


Fig. 6

